

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-122467

(43)Date of publication of application : 12.05.1995

(51)Int.Cl.

H01G 9/155

H01G 9/10

(21)Application number : 05-291444

(71)Applicant : ELNA CO LTD

ASAHI GLASS CO LTD

(22)Date of filing : 27.10.1993

(72)Inventor : KOBAYASHI MASANAO

YAMADA HIDEMI

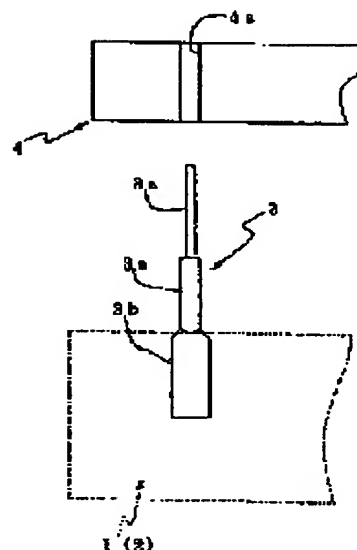
KAZUHARA MANABU

## (54) ELECTRIC DOUBLE LAYER CAPACITOR

## (57)Abstract:

PURPOSE: To prevent generation of liquid leak by constituting a rubber sealing body by resin-vulcanizing or peroxide-vulcanizing butyl rubber, and specifying the hardness.

CONSTITUTION: When a wound type electric double layer capacitor is formed, a rubber sealing body 4 and a tab terminal 3 are used. The rubber sealing body 4 is constituted of peroxide-vulcanizing butyl rubber wherein sintered fine powder of carbon and silica alumina is applied to filler, and the wallace hardness is set to be 60-90. As to the tab terminal 3, aqueous solution composed of phosphoric acid and potassium chromate is boiled to obtain reaction bath, in which the tab terminal 3 is dipped for formation. Thereby formation films are formed on a round rod part 3a and a flat part 3b. In another case, the flat part 3b and the round rod part 3a of the tab terminal 3 are dipped in aqueous solution of ammonium adipate, and anodic oxidation is performed by applying a lead wire to an anode and arranging a counter electrode in the formation bath.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 24.09.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 23.04.2003

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision]

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-122467

(43) 公開日 平成7年(1995)5月12日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 G 9/155 9/10		9375-5E 9375-5E	H 0 1 G 9/ 00 H 0 1 G 9/ 10	3 0 1 Z 3 0 1 K E
審査請求 未請求 請求項の数3 F D (全 6 頁) 最終頁に続く				

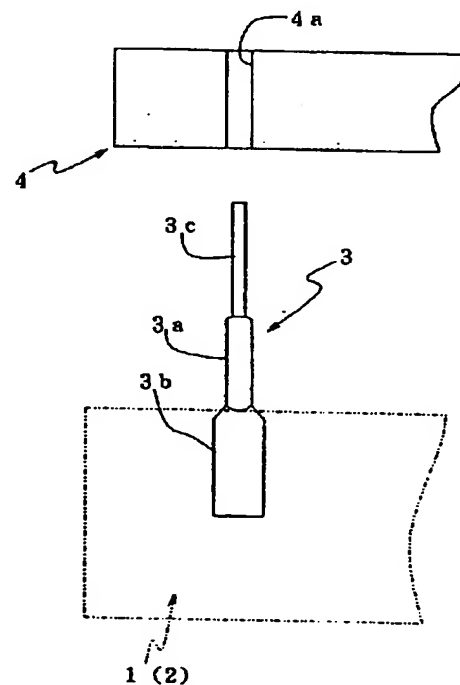
(21) 出願番号	特願平5-291444	(71) 出願人	000103220 エルナー株式会社 神奈川県藤沢市辻堂新町2丁目2番1号
(22) 出願日	平成5年(1993)10月27日	(71) 出願人	000000044 旭硝子株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目1番2号
		(72) 発明者	小林 真直 神奈川県藤沢市辻堂新町2丁目2番1号 エルナー株式会社内
		(72) 発明者	山田 秀美 神奈川県藤沢市辻堂新町2丁目2番1号 エルナー株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 大原 拓也
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 電気二重層コンデンサ

(57) 【要約】

【目的】 第4級アンモニウム塩または第4級ホスホニウム塩を溶質とした電解液を用いた巻回型の電気二重層コンデンサにおいて、液漏れを防止すること。

【構成】 ゴム封口体4としてブチルゴムを樹脂加硫もしくはパーオキサイド加硫し、その硬度が60～90（ウオーレス硬度計による）の範囲のものを用いる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 タブ端子が固着された集電体に活性炭およびカーボンブラックなどを主体とする分極性電極を付着させてなる電極体の一對をセパレータ紙を介して巻回したコンデンサ素子を有し、同コンデンサ素子に第 4 級アンモニウム塩または第 4 級ホスホニウム塩を溶質とした電解液を含浸させ、ゴム封口体とともに外装ケース内に収納した電気二重層コンデンサにおいて、上記ゴム封口体はブチルゴムを樹脂加硫もしくはパーオキサイド加硫したものからなり、その硬度は 60～90（ウオーレス硬度計による）の範囲であることを特徴とする電気二重層コンデンサ。

【請求項 2】 少なくとも陰極側の集電体に固着された上記タブ端子には、酸化性を有する化学的薬剤による化学的酸化または電解酸化により形成される化成皮膜が設けられていることを特徴とする請求項 1 に記載の電気二重層コンデンサ。

【請求項 3】 上記化学的薬剤にはリンを含む化合物類が混合されることを特徴とする請求項 2 に記載の電気二重層コンデンサ。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は電気二重層コンデンサに関し、さらに詳しく言えば、巻回型電気二重層コンデンサの封口部分の改良に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 巻回型電気二重層コンデンサは、アルミニウムエッチング箔などの集電体に活性炭およびカーボンブラックなどを主体とする分極性電極を付着した電極体の一對をセパレータ紙を介して巻回したコンデンサ素子を有し、同コンデンサ素子に電解液を含浸させた後、ゴム封口体とともにアルミニウム製外装ケース内に組み込み、同外装ケースの開口部を封止することにより製造される。

【0003】 この場合、図 1 に例示されているように、陽極側および陰極側の各集電体 1、2 には、それぞれ引出端子としてのタブ端子 3 がカシメやコールドウェルド法などにて固着され、ゴム封口体 4 の透孔 4a を通して外部に引き出されている。

【0004】 なお、タブ端子 3 はアルミニウムの丸棒部 3a と、同丸棒部 3a の一部分を偏平に加工した平坦部 3b と、丸棒部 3a に溶接された引出線 3c とからなる。一般に、引出線 3c には CP 線（銅被覆鋼線）が用いられるが、さらにその表面に半田メッキや錫メッキが施されることもある。

【0005】 電解液について説明すると、近年においてはコンデンサの特性を向上させるために、高電導化のものや高温での使用下において安定性を有するものが使用されている。

【0006】 例えば、γ-ブチロラクトン、プロピレン

カーボネート、エチレンカーボネード、ジメトキシエタン、アセトニトリルなどの単一もしくは混合溶媒中に第 4 級アンモニウム塩もしくは第 4 級ホスホニウム塩を溶質として溶解したものが電解液として使用されている。

【0007】 溶質例として、カチオン種は  $(C_2H_5)_4P^+$ 、 $(C_2H_5)_3CH_3P^+$ 、 $(C_3H_7)_4P^+$ 、 $(C_2H_5)_4N^+$ 、 $(C_2H_5)_3CH_3N^+$ 、アニオン種は  $BF_4^-$ 、 $PF_4^-$ 、 $CF_3SO_3^-$ 、 $ClO_4^-$  などである。

## 【0008】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、上述した第 4 級アンモニウム塩や第 4 級ホスホニウム塩を溶質としたこの種の電解液は、低粘度で、かつ、活性であるため、ゴム封口体とタブ端子の丸棒部との間の微小な隙間からでも漏液してしまうという問題があった。

【0009】 特に、陰極側に固着されたタブ端子の近傍においては、電場が印加されることにより、電解液の pH が強アルカリとなり、これによりタブ端子の丸棒部が腐蝕され、また、ゴム封口体が膨潤され、高温での寿命試験において漏液が発生するという不良が多発していた。

## 【0010】

【課題を解決するための手段】 本発明は上記した課題を解決するためになされたもので、その構成上の特徴は、タブ端子が固着された集電体に活性炭およびカーボンブラックなどを主体とする分極性電極を付着させてなる電極体の一對をセパレータ紙を介して巻回したコンデンサ素子を有し、同コンデンサ素子に第 4 級アンモニウム塩または第 4 級ホスホニウム塩を溶質とした駆動用電解液を含浸させ、ゴム封口体とともに外装ケース内に収納した電気二重層コンデンサにおいて、上記ゴム封口体がブチルゴムを樹脂加硫もしくはパーオキサイド加硫したものからなり、そのウオーレス硬度計による硬度が 60～90、好ましくは 65～85 としたことにある。

【0011】 本発明においては、さらに少なくとも陰極側の集電体に固着された上記タブ端子に、酸化性を有する化学的薬剤による化学的酸化または電解酸化により形成される化成皮膜を設けることが好ましい。

【0012】 本発明に係るゴム封口体において、ゴムの圧縮永久歪は 50% 以下が好ましく、特に好ましくは 25% 以下のゴムが採用される。

【0013】 圧縮永久歪の測定法を次に例示する。直径 16mm、厚さ 2.00mm のゴム円板を 5 枚重ね、その厚み (t0) を測定する。5 枚のゴム円板を金属板で挟み、厚さ 7.5mm (t2) に圧縮し、115℃で 70 時間放置した後に金属板を除去し、開放後のゴム円板の厚み (t) を実測する。圧縮永久歪は (1) 式によって示される。

## 【0014】

$$\begin{aligned} \text{圧縮永久歪 (\%)} &= \{ (t_0 - t) / (t_0 - t_2) \} \times 100 \cdots (1) \\ &= \{ (10.00 - t) / (10.00 - 7.50) \} \times 100. \end{aligned}$$

【0015】本発明において、ゴムに配合するフィラーとしてカーボンの他に、ジルコニア、アルミナ、シリカ、シリカアルミナまたはそれらの焼成体などが耐アルカリの見地から適宜用いられる。なお、ZnO、PbOなどの重金属はアルカリに溶解し易いので好ましくない。

【0016】タブ端子を化学的酸化で化成処理するための化成液としては、酸化性を有する化学的薬剤のうち一種以上を混合した水溶液、もしくはアルコール溶液を使用することが好ましい。さらに好ましくは、酸化性を有する化学的薬剤のうち一種以上と、リンを含有した化合物類を一種以上混合した水溶液、もしくはアルコール溶液を使用するのが良いが、これに限定されるものではない。

【0017】タブ端子の電解酸化の場合には、タブ端子をアジピン酸系水溶液や硼酸系水溶液などの電解液にて陽極酸化処理を行なうのが好ましい。

【0018】本発明において、上記ゴム封口体と上記タブ端子とを併用するのが好ましい。なお、化成皮膜はタブ端子の少なくとも丸棒部に形成できれば良いが、場合によっては、平坦部にも形成しても良い。

【0019】また、製品中の電解液中の水分量は500ppm以下が好ましい。これは電圧印加により電解液の水分が電気分解し水素が発生する。これにより、電解液の耐圧が下がると同時に、内圧が上昇し製品の封止性を損ねるとともに、電解液の蒸散が速められ、製品の寿命が短くなるためである。

【0020】

【作用】ブチルゴムを樹脂加硫もしくはパーオキサイド加硫することにより、電解液の透過飛散量が小さく気密性に優れるとともに、耐アルカリ性も改善される。なお、硬度を上記の範囲とすることにより、例えばパーツフィーダで搬送する際に静電気が帯びにくくなり、部品の流れ工程がよりスムーズとなり生産効率が向上する。また、タブ端子に化成皮膜を形成することにより、耐アルカリ性が良好となる。

【0021】

【実施例】エッチング処理した厚さ40μm、幅13mm、長さ60mmのアルミニウム箔（集電体）の表面に、活性炭を主体とし、アセチレンブラックとバインダー（PTFE；ポリテトラフルオロエチレン）とを6：3：1の割合で混練した炭素膜（分極性電極）を厚さ100μmとして付着させて炭素電極とし、この炭素電極の一对を厚さ60μmのセパレータ紙を挟んで巻回してコンデンサ素子を形成し、同コンデンサ素子にEt<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>（テトラエチルアンモニウムテトラフルオロボレート）／PC（プロピレンカーボネイト）が1mol／l（リットル）からなる電解液を含浸させて、定格2.

5V1.0F、直径8mm、軸長20mmの巻回型電気二重層コンデンサを作製するにあたり、ゴム封口体と、タブ端子として以下のものを用いた。

【0022】なお、寸法について説明すると、ゴム封口体の直径7.4mm、厚さ4.0mm、透孔（端子挿通孔）1.2mmとし、また、タブ端子としては図1のような形状で、丸棒部の直径1.3mm、同長さ2.4mm、平坦部の幅1.5mm、同厚さ0.25mm、同長さ10mmとした。

【0023】《実施例1》ゴム封口体として、カーボンとシリカアルミナの焼結微粉末をフィラーとしたブチルゴムをパーオキサイド加硫したウオーレス硬度が75のものを用いた。タブ端子は未化成とした。

【0024】このゴム封口体およびタブ端子を適用した上記電気二重層コンデンサ200個について、定格電圧2.5Vを印加し、70℃、2000時間の高温負荷試験を行なったところ、重量変化は-2.4mg（平均値）、液漏れ数は0個であった。

【0025】次に、ここで使用したブチルゴムと同ロットのゴムを2mm厚のシート状に成型し、直径16mmに打ち抜き、5枚重ねたものを25%（7.50mm）圧縮変形し、115℃で70時間保持した後に開放し、圧縮永久歪を測定したところ、10%であった。

【0026】なお、高温負荷試験前の電気二重層コンデンサを解体し、電解液中の水分をカールフィッシャー法で測定したところ、180ppmであった。

【0027】《実施例2》ゴム封口体として、実施例1と同様のフィラーを含有するブチルゴムをパーオキサイド加硫したウオーレス硬度が80のものを用いた。そして、タブ端子には次のようにして化学的に化成皮膜を形成した。

【0028】すなわち、リン酸0.5重量%およびクロム酸カリウム0.5重量%からなる水溶液を沸騰させたものを反応浴とし、この反応浴中にタブ端子を浸漬して10分間化成処理し、丸棒部と平坦部に化成皮膜を形成した。

【0029】このゴム封口体およびタブ端子を適用した上記電気二重層コンデンサ200個について、実施例1と同様の高温負荷試験を行なったところ、重量変化は-1.5mg（平均値）、液漏れ数は0個であった。

【0030】《実施例3》ゴム封口体として、実施例1と同様のフィラーを含有するブチルゴムをパーオキサイド加硫したウオーレス硬度が82のものを用いた。そして、タブ端子には次のようにして電気化学的に化成皮膜を形成した。

【0031】アジピン酸アンモニウム5重量%の水溶液を液温50℃に維持し、この化成浴中にタブ端子の平坦部と丸棒部とを浸漬し、引出線を陽極とし、化成浴中に

対極を配置して電流密度  $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 、電圧  $150\text{V}$  を 2 時間印加し、陽極酸化処理した。

【0032】このゴム封口体およびタブ端子を適用した上記電気二重層コンデンサ 200 個について、実施例 1 と同様の高温負荷試験を行なったところ、重量変化は  $-1.8\text{mg}$  (平均値)、液漏れ数は 0 個であった。

【0033】《実施例 4》ゴム封口体として、実施例 1 と同様のフィラーを含有するブチルゴムを樹脂加硫したウオーレス硬度が 78 のものを用いた。タブ端子は未化成とした。

【0034】このゴム封口体およびタブ端子を適用した上記電気二重層コンデンサ 200 個について、実施例 1 と同様の高温負荷試験を行なったところ、重量変化は  $-2.5\text{mg}$  (平均値)、液漏れ数は 0 個であった。

【0035】《実施例 5》ゴム封口体として、実施例 1 と同様のフィラーを含有するブチルゴムを樹脂加硫したウオーレス硬度が 76 のものを用いた。そして、タブ端子には実施例 2 と同様にして化学的に化成皮膜を形成した。

【0036】このゴム封口体およびタブ端子を適用した上記電気二重層コンデンサ 200 個について、実施例 1 と同様の高温負荷試験を行なったところ、重量変化は  $-1.6\text{mg}$  (平均値)、液漏れ数は 0 個であった。

【0037】《実施例 6》ゴム封口体として、実施例 1 と同様のフィラーを含有するブチルゴムを樹脂加硫したウオーレス硬度が 75 のものを用いた。そして、タブ端子には実施例 3 と同様にして電気化学的に化成皮膜を形成した。

【0038】このゴム封口体およびタブ端子を適用した上記電気二重層コンデンサ 200 個について、実施例 1 と同様の高温負荷試験を行なったところ、重量変化は  $-1.8\text{mg}$  (平均値)、液漏れ数は 0 個であった。

【0039】《実施例 7》ゴム封口体として、実施例 1 と同様のフィラーを含有するブチルゴムを樹脂加硫したウオーレス硬度が 60 のものを用いた。そして、タブ端子には実施例 2 と同様にして化学的に化成皮膜を形成した。

【0040】このゴム封口体およびタブ端子を適用した上記電気二重層コンデンサ 200 個について、実施例 1 と同様の高温負荷試験を行なったところ、重量変化は  $-2.2\text{mg}$  (平均値)、液漏れ数は 0 個であった。

【0041】《実施例 8》ゴム封口体として、実施例 1

と同様のフィラーを含有するブチルゴムを樹脂加硫したウオーレス硬度が 89 のものを用いた。そして、タブ端子には実施例 2 と同様にして化学的に化成皮膜を形成した。

【0042】このゴム封口体およびタブ端子を適用した上記電気二重層コンデンサ 200 個について、実施例 1 と同様の高温負荷試験を行なったところ、重量変化は  $-2.1\text{mg}$  (平均値)、液漏れ数は 0 個であった。

【0043】《実施例 9》ゴム封口体として、実施例 1 と同様のフィラーを含有するブチルゴムを樹脂加硫したウオーレス硬度が 68 のものを用いた。そして、タブ端子には実施例 2 と同様にして化学的に化成皮膜を形成した。

【0044】このゴム封口体およびタブ端子を適用した上記電気二重層コンデンサ 200 個について、実施例 1 と同様の高温負荷試験を行なったところ、重量変化は  $-2.3\text{mg}$  (平均値)、液漏れ数は 0 個であった。

【0045】《実施例 10》ゴム封口体として、実施例 1 と同様のフィラーを含有するブチルゴムを樹脂加硫したウオーレス硬度が 72 のものを用いた。そして、タブ端子には実施例 3 と同様にして電気化学的に化成皮膜を形成した。

【0046】このゴム封口体およびタブ端子を適用した上記電気二重層コンデンサ 200 個について、実施例 1 と同様の高温負荷試験を行なったところ、重量変化は  $-2.4\text{mg}$  (平均値)、液漏れ数は 0 個であった。

【0047】〈従来例 1〉ゴム封口体として、カーボン、酸化亜鉛およびシリカ粉末をフィラーとしたブチルゴムをイオウ加硫したウオーレス硬度が 70 のものを用いた。タブ端子は未化成とした。

【0048】このゴム封口体およびタブ端子を適用した上記電気二重層コンデンサ 200 個について、実施例 1 と同様の高温負荷試験を行なったところ、重量変化は  $-6.2\text{mg}$  (平均値)、液漏れ数は 3 個であった。次に、実施例 1 と同じ方法でゴムの圧縮永久歪を測定したところ、90%であった。

【0049】比較を容易にするため、上記実施例 1 ~ 10 および従来例 1 の試験結果を表 1 に示すが、本発明によれば電解液の液漏れ量が大幅に減り、それに伴って液漏れ不良をほぼ「0」にすることができた。

【0050】

【表 1】

	ゴム 封口体	ウォーレス 硬度	タブ端子	重量変化 (mg)	液漏れ数
実施例 1	IIRPO 加硫	75	未化成	-2.4	0/200
実施例 2	IIRPO 加硫	80	化学的化成	-1.5	0/200
実施例 3	IIRPO 加硫	82	陽極酸化	-1.8	0/200
実施例 4	IIR樹脂加硫	78	未化成	-2.5	0/200
実施例 5	IIR樹脂加硫	76	化学的化成	-1.6	0/200
実施例 6	IIR樹脂加硫	75	陽極酸化	-1.8	0/200
実施例 7	IIR樹脂加硫	60	化学的化成	-2.2	0/200
実施例 8	IIR樹脂加硫	89	化学的化成	-2.1	0/200
実施例 9	IIR樹脂加硫	68	化学的化成	-2.3	0/200
実施例 10	IIR樹脂加硫	72	陽極酸化	-2.4	0/200
従来例 1	IIR	70	未化成	-6.2	3/200

※ IIR (ブチルゴム)、PO 加硫 (パーオキサイド加硫)

#### 【0051】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、ゴム封口体としてブチルゴムを樹脂加硫もしくはパーオキサイド加硫したものからなり、その硬度を60～90 (ウォーレス硬度計による) の範囲としたことにより、さらにはタブ端子に酸化性を有する化学的薬剤による化学的酸化または電解酸化により形成される化成皮膜を設けることにより、第4級アンモニウム塩や第4級ホスホニウム塩を溶質とした電解液を用いた巻回型電気二重層コンデンサにおいて、漏液の発生を防止することができ

る。

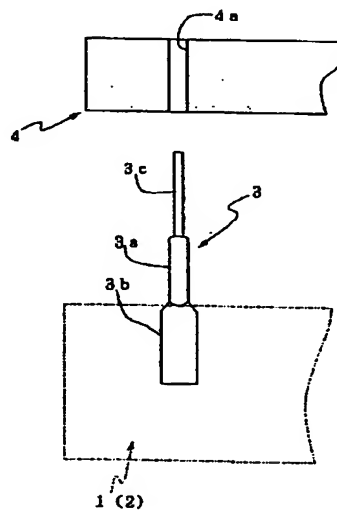
#### 【図面の簡単な説明】

【図1】 ゴム封口体とタブ端子とを示した模式図。

#### 【符号の説明】

- 1、2 集電体
- 3 タブ端子
- 3a 丸棒部
- 3b 平坦部
- 4 ゴム封口体
- 4a 透孔

【図1】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C

(72) 発明者 数原 学

神奈川県藤沢市辻堂新町 2 丁目 2 番 1 号

エルナー株式会社内